

ESY

CT/JP00/04507

05.07.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 25 AUG 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月 7日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第192555号

出 願 人

Applicant (s):

三洋電機株式会社

JP00/4507

坂

10/009737

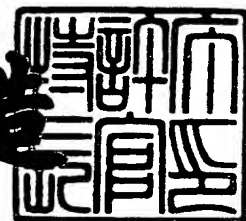
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3062499

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA0991035

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/32

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 小笠原 毅

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 曲 佳文

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 東山 信幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 矢野 睦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 木本 衛

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 伊藤 靖彦

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 近藤 定男

【代理人】

【識別番号】 100095762

【弁理士】

【氏名又は名称】 松尾 智弘

【電話番号】 06-6305-5234

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009988

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9200033

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質粉末と、当該活物質粉末に添加混合された導電剤粉末とを有するアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極において、前記活物質粉末が、3価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粒子からなることを特徴とするアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 2】

基体粒子と、当該基体粒子の表面に形成された導電層とからなる複合体粒子からなる活物質粉末を有するアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極において、前記基体粒子が、3価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粒子であることを特徴とするアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 3】

前記水酸化ニッケル粒子が、3価のコバルトを、ニッケル及び3価のコバルトの総量に基づいて、0.5～10重量%含有する請求項1又は2記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 4】

前記水酸化ニッケル粒子が、さらに、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、アルミニウム、マンガン、イットリウム、イッテルビウム、エルビウム及びガドリニウムの少なくとも一種を固溶元素として含有する請求項1～3のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれかに記載の非焼結式ニッケル極を正極とし、亜鉛極、カドミウム極又は水素極を負極として有するアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ニッケル-亜鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池、ニッケル-

水素蓄電池等のアルカリ蓄電池の正極として使用される非焼結式ニッケル極に係わり、詳しくは、その充電受入れ性を改善することを目的とした、活物質粉末の改良に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

アルカリ蓄電池用ニッケル極には、焼結式と非焼結式とがある。導電性芯体（集電体）に金属の焼結体を使用した焼結式ニッケル極には、焼結体の多孔度が低いために、充填可能な活物質量が少ない、すなわちエネルギー密度が低いという欠点がある。そこで、近年、導電性芯体に多孔度の高い発泡金属などを使用し、活物質を多量に充填した非焼結式ニッケル極が、注目されている。

【0 0 0 3】

しかしながら、ニッケル極には、焼結式か非焼結式かを問わず、水酸化ニッケルの充電受入れ性（充電効率）が良くないために、活物質利用率が低く、所期のエネルギー密度乃至放電容量が得られないという問題がある。

【0 0 0 4】

水酸化ニッケルの充電受入れ性を改善する方法としては、水酸化ニッケルにコバルト（2 価のコバルト）を固溶元素として含有せしめる方法が公知である（特開平 3 - 7 8 9 6 5 号公報参照）。

【0 0 0 5】

しかしながら、本発明者らが検討した結果、上記の従来方法では、水酸化ニッケルの充電受入れ性を十分に改善することはできないことが分かった。

【0 0 0 6】

本発明は、上記の従来方法における課題を解決するべくなされたものであって、充電受入れ性が良いために放電容量乃至エネルギー密度が大きい非焼結式ニッケル極を提供することを目的とする。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極（第 1 電極）は、活物質粉末と、当該活物質粉末に添加混合された導電剤粉末とを有し、前記活物質粉末が

、3価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粒子からなる。また、別の本発明に係るアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極（第2電極）は、基体粒子と、当該基体粒子の表面に形成された導電層とからなる複合体粒子からなる活物質粉末を有し、前記基体粒子が、3価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粒子である。以下においては、第1電極と第2電極とを本発明電極と総称することがある。

## 【0008】

本発明電極は、水酸化ニッケル粒子が3価のコバルトを固溶元素として含有するので、充電受入れ性が極めて良い。3価のコバルトを固溶元素として含有することにより、充電時のプロトンの脱離速度が大きくなるためと考えられる。

## 【0009】

水酸化ニッケル粒子としては、3価のコバルトを、ニッケル及び3価のコバルトの総量に基づいて、0.5～10重量%含有するものが好ましい。3価のコバルトの含有率が0.5重量%未満の場合は、充電受入れ性が十分に改善されないために、一方同含有率が10重量%を越えた場合は、水酸化ニッケルの充填量が大きく減少するために、いずれの場合も十分な放電容量が得られない。

## 【0010】

水酸化ニッケル粒子に、3価のコバルトを固溶元素として含有せしめる方法としては、ニッケル塩とコバルト塩との水溶液に、アルカリを添加してニッケル及びコバルトを水酸化物として共沈させるアルカリ共沈法において、酸化剤をアルカリと同時に添加する方法が挙げられる。ニッケル及びコバルトが水酸化物として共沈する際に、ニッケルに比べて酸化され易いコバルトのみが酸化剤により酸化されて、2価のコバルトが3価のコバルトに変化する。この外、ニッケル塩とコバルト塩との水溶液に、アルカリを添加して、2価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粒子をアルカリ共沈法により合成した後、酸化剤を添加してコバルトのみを3価に酸化するようにしてもよい。酸化剤としては、次亜塩素酸塩、ペルオキシ二硫酸塩、過硫酸塩、過酸化水素が例示される。なお、固溶せるコバルトの価数を3価とするためには、酸化剤の種類に応じて、その使用量を適宜調節する必要がある。2価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化

ニッケル粒子をアルカリ共沈法により生成せしめた後、溶液中に酸素又は空気を吹き込んでバブリングし、コバルトのみを3価に酸化するようにしてもよい。なお、この方法においてコバルトのみを3価に酸化するためには、バブリング時間を適宜調節する必要がある。

#### 【0011】

水酸化ニッケル粒子としては、さらに、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、アルミニウム、マンガン、イットリウム、イッテルビウム、エルビウム及びガドリニウムの少なくとも一種を固溶元素として含有するものが好ましい。これらの固溶元素を含有することにより、充放電サイクルにおけるニッケル極の膨化が抑制されて、充放電サイクルの経過に伴う放電容量の減少が抑制される。これらの固溶元素の好適な含有量は、ニッケルと上記の固溶元素との総量に基づいて、0.5～5重量%である。同含有量が0.5重量%未満の場合は、ニッケル極の膨化が充分に抑制されず、一方同含有量が5重量%を越えた場合は、水酸化ニッケルの充填量が減少して放電容量が減少する。

#### 【0012】

第1電極では、上記の水酸化ニッケル粒子からなる粉末（活物質粉末）に、導電剤粉末が添加される。また、第2電極では、上記の水酸化ニッケル粒子（基体粒子）の表面に導電層が形成された複合体粒子粉末が活物質粉末として使用される。

#### 【0013】

第1電極における導電剤粉末としては、金属コバルト粉末、コバルト化合物粉末（一酸化コバルト粉末、水酸化コバルト粉末又はオキシ水酸化コバルト粉末）、及び、金属コバルト粉末又はコバルト化合物粉末に、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素存在下にて加熱処理することにより作製されたナトリウム含有コバルト化合物粉末が例示される。また、第2電極における導電層としては、金属コバルト層、コバルト化合物層（一酸化コバルト層、水酸化コバルト層又はオキシ水酸化コバルト層）、及び、金属コバルト層又はコバルト化合物層を粒子表面に形成した水酸化ニッケル粉末に、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素存在下にて加熱処理することにより形成されたナトリウム含有コバルト化合物層が例

示される。第2電極における導電層は、例えば、特開平10-294109号公報に開示の方法により形成することができる。第1電極においてはナトリウム含有コバルト化合物粉末が、また第2電極においてはナトリウム含有コバルト化合物層が、電導率が特に高いので、好ましい。ナトリウム含有コバルト化合物粉末を作製する際の加熱処理温度及びナトリウム含有コバルト化合物層を基体粒子の表面に形成する際の加熱処理温度は、 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましい。加熱処理温度が $50^{\circ}\text{C}$ 未満の場合は、電導率の低い $\text{CoH}_2\text{O}_2$ が多く析出し、一方加熱処理温度が $200^{\circ}\text{C}$ を越えた場合は、電導率の低い $\text{Co}_3\text{O}_4$ が多く析出する。加熱処理時間は、一般的に、 $0.5 \sim 10$ 時間である。ナトリウム含有コバルト化合物のナトリウム含有率は $0.1 \sim 10$ 重量%が好ましい。なお、ナトリウム含有率は、使用する水酸化ナトリウム水溶液の濃度に依存し、その濃度が高いほど高くなる。

#### 【0014】

第1電極において、導電剤粉末として金属コバルト粉末、コバルト化合物粉末又はナトリウム含有コバルト化合物粉末を使用する場合の活物質粉末に対する導電剤粉末の好適な比率、及び、第2電極において、導電層として金属コバルト層、コバルト化合物層又はナトリウム含有コバルト化合物層を形成する場合の基体粒子に対する導電層の好適な比率は、活物質粉末又は基体粒子に対するコバルトの比率で、 $2 \sim 15$ 重量%である。同比率が $2$ 重量%未満の場合は、導電性が十分に高められないために、一方同比率が $15$ 重量%を越えた場合は、水酸化ニッケルの充填量が減少するために、いずれの場合も十分な放電容量が得られない。

#### 【0015】

本発明電極は、ニッケル-亜鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池又はニッケル-水素化合物蓄電池の正極として使用して好適である。

#### 【0016】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。



【0017】

(予備実験)

水酸化コバルト粉末と、25重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、重量比1:10で混合し、90°Cで5時間加熱処理した。加熱処理後、水洗し、60°Cで乾燥して、ナトリウム含有コバルト化合物を作製した。このナトリウム含有コバルト化合物のナトリウム含有率を、原子吸光によりナトリウムを定量分析して求めたところ、1重量%であった。

【0018】

(実験1)

本発明電極又は比較電極を正極とするニッケル-カドミウム蓄電池を作製し、充放電試験を行って、それぞれの放電容量を調べた。

【0019】

(実施例1)

(ステップ1)

硫酸ニッケル ( $\text{NiSO}_4$ ) 256g及び硫酸コバルト ( $\text{CoSO}_4$ ) 7.89gを水に溶かした水溶液2.5リットルに、5重量%アンモニア水溶液と、70°Cに加熱した4重量%水酸化ナトリウム水溶液と、12重量%次亜塩素酸ナトリウム ( $\text{NaClO}$ ) 水溶液18gとを、攪拌しながら同時に滴下して液のpHを11に調整するとともに、液の温度を70°Cに加熱保持して、1時間攪拌した後、ろ別し、水洗し、真空下にて乾燥して、コバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末を得た。鉄の2価/3価酸化還元滴定法によりコバルトの価数を調べたところ、3価であった。また、発光分光分析により水酸化ニッケルのコバルト含有量を求めたところ、ニッケルとコバルトの総量に基づいて、3重量%であった。

【0020】

(ステップ2)

ステップ1で得た3価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末100gを、硫酸コバルト13.2gの水溶液1リットルに投入し、攪拌しながら、4重量%水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、液のpHを11に調整した

後、1時間攪拌した後、ろ別し、水洗し、真空下にて乾燥して、水酸化ニッケル粒子（基体粒子）の表面に水酸化コバルト層（導電層）が形成された複合体粒子粉末を得た。なお、反応中、4重量%水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下して、液のpHを11に保持した。複合体粒子中の水酸化ニッケルに対するコバルトの比率は5重量%である。

## 【0021】

## （ステップ3）

ステップ2で得た複合体粒子粉末と、25重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、重量比1:10で混合し、90°Cで5時間加熱処理した後、水洗し、65°Cで乾燥して、水酸化ニッケル粒子（基体粒子）の表面にナトリウム含有コバルト化合物層（導電層）が形成された複合体粒子からなる活物質粉末を得た。ナトリウム含有コバルト化合物層のナトリウム含有率は、予備実験から1重量%と推定される。

## 【0022】

## （ステップ4）

ステップ3で得た活物質粉末100gと、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20gとを混練してペーストを調製し、このペーストをニッケル発泡体（多孔度95%；平均孔径200 $\mu$ m）の空孔内に充填し、乾燥し、加圧成形して、正極としての非焼結式ニッケル極（第2電極；電極寸法：縦40mm、横65mm）を作製した。以下で作製した非焼結式ニッケル極の寸法も全てこの非焼結式ニッケル極の寸法と同じである。

## 【0023】

## （ステップ5）

ステップ4で作製した正極、この正極の1.8倍の電気化学的容量を有する従来公知のペースト式カドミウム極（負極；電極寸法：縦42mm、横100mm）、ポリアミド不織布（セパレータ）、30重量%水酸化カリウム水溶液（アルカリ電解液）、金属製の電池缶、金属製の電池蓋などを用いて、AAサイズのニッケル-カドミウム蓄電池A1を作製した。

## 【0024】

## (実施例 2)

硫酸ニッケル 256 g 及び硫酸コバルト 7.89 g を水に溶かした水溶液 2.5 リットルに、5 重量%アンモニア水溶液と、4 重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、攪拌しながら同時に滴下して液の pH を 11 に調整し、1 時間攪拌した後、ろ別し、水洗し、真空下にて乾燥して、コバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末を得た。鉄の 2 価/3 価酸化還元滴定法によりコバルトの価数を調べたところ、2 価であった。次いで、この水酸化ニッケル粉末 100 g を、70°C に加熱した 30 重量%水酸化ナトリウム水溶液に投入し、次亜塩素酸ナトリウム水溶液 11.5 g を添加して、1 時間攪拌して酸化処理した後、ろ別し、水洗し、真空下にて乾燥した。鉄の 2 価/3 価酸化還元滴定法により酸化処理後のコバルトの価数を調べたところ、2 価から 3 価に変化していた。

## 【0025】

3 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末として、上記の操作で得た水酸化ニッケル粉末を使用したこと以外は実施例 1 のステップ 2~5 と同様の操作を行って、ニッケル-カドミウム蓄電池 A2 を作製した。

## 【0026】

## (実施例 3)

硫酸ニッケル 256 g 及び硫酸コバルト 7.89 g を水に溶かした水溶液 2.5 リットルに、5 重量%アンモニア水溶液と、4 重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、攪拌しながら同時に滴下して液の pH を 11 に調整し、1 時間攪拌した後、ろ別し、水洗し、真空下にて乾燥して、2 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末を得た。次いで、この水酸化ニッケル粉末 100 g を、70°C に加熱した 30 重量%水酸化ナトリウム水溶液に投入し、酸素を 1 リットル/分の速度で 30 分間吹き込んで酸化処理した後、ろ別し、水洗し、真空下にて乾燥した。鉄の 2 価/3 価酸化還元滴定法により酸化処理後のコバルトの価数を調べたところ、2 価から 3 価に変化していた。

## 【0027】

3 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末として、上記の操作で得た水酸化ニッケル粉末を使用したこと以外は実施例 1 のステップ 2~5

と同様の操作を行って、ニッケル-カドミウム蓄電池 A3 を作製した。

【0028】

(比較例)

硫酸ニッケル 256 g 及び硫酸コバルト 7.89 g を水に溶かした水溶液 2.5 リットルに、5 重量% アンモニア水溶液と、4 重量% 水酸化ナトリウム水溶液とを、攪拌しながら同時に滴下して液の pH を 11 に調整し、1 時間攪拌した後、ろ別し、水洗し、真空下にて乾燥して、2 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末を得た。

【0029】

3 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末に代えて、上記の 2 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末を使用したこと以外は実施例 1 のステップ 2～5 と同様の操作を行って、ニッケル-カドミウム蓄電池 X を作製した。

【0030】

〈各電池の放電容量〉

電池 A1～A3 及び X について、25°C にて 0.1 C で 16 時間充電した後、25°C にて 1 C で 1.0 V まで放電する工程を 1 サイクルとする充放電を 10 サイクル行い、各電池の 10 サイクル目の放電容量を求めた。結果を表 1 に示す。表 1 中の放電容量は、ニッケル-カドミウム蓄電池 A1 の 10 サイクル目の放電容量を 100 としたときの指数である。

【0031】

【表 1】

電池	1 0 サイクル 目の放電容量
A 1	1 0 0
A 2	1 0 0
A 3	1 0 0
X	9 0

【0 0 3 2】

表 1 に示すように、本発明電極を正極に使用したニッケル-カドミウム蓄電池 A 1 ～ A 3 は、比較電極を正極に使用したニッケル-カドミウム蓄電池 X に比べて、放電容量が大きい。

【0 0 3 3】

(実験 2)

水酸化ニッケル粒子の 3 価コバルト含有量と放電容量の関係を調べた。

【0 0 3 4】

実施例 1 のステップ 1 における硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び 1 2 重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液の各使用量を表 2 に示す如く変更したこと以外は実施例 1 のステップ 1 ～ 5 と同様の操作を行って、ニッケル-カドミウム蓄電池 A 4 ～ A 7 を作製した。

【0 0 3 5】

電池 A 4 ～ A 7 について、実験 1 で行ったものと同じ条件の充放電を 1 0 サイクル行い、各電池の 1 0 サイクル目の放電容量を求めた。結果を表 2 に示す。表 2 には、電池 A 1 の結果も表 1 より転記して示してあり、表 2 中の放電容量は、電池 A 1 の 1 0 サイクル目の放電容量を 1 0 0 としたときの指数である。また、

表 2 中の固溶率は、水酸化ニッケル粒子中のニッケル及び 3 価コバルトの総量に対する 3 価コバルトの比率（重量％）を表す。

【0036】

【表 2】

電池	NiSO <sub>4</sub> (g)	CoSO <sub>4</sub> (g)	NaClO (g)	固溶率 (重量％)	10 サイクル 目の放電容量
A 4	263	0.13	0.3	0.05	92
A 5	262	1.31	3.0	0.5	99
A 1	256	7.89	18	3	100
A 6	237	26.3	60	10	98
A 7	224	39.3	90	15	93

【0037】

表 2 に示すように、電池 A 1、A 5 及び A 6 の放電容量は、電池 A 4 及び A 7 の放電容量に比べて、格段大きい。この結果から、水酸化ニッケル粒子の 3 価コバルト含有量は、ニッケル及び 3 価のコバルトの総量に基づいて、0.5～10 重量％が好ましいことが分かる。

【0038】

【発明の効果】

充電受入れ性の良いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 活物質粒子たる水酸化ニッケル粒子が、3価のコバルトを固溶元素として含有する。

【効果】 充電受入れ性が良い。

【選択図】 なし

特平 11 - 192555

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成 11 年 特許願 第 192555 号
受付番号	59900650124
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 11 年 7 月 9 日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 7月 7日



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
氏 名 三洋電機株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**